

68 シリコーン樹脂

Silicone Resin

別名：ポリジメチルシロキサン

1. 試験法の概要

食品中のシリコーン樹脂¹⁾は、主成分であるポリジメチルシロキサンを有機溶媒抽出し、活性炭カラムで精製後、原子吸光法により、ポリジメチルシロキサン中のケイ素を測定し、ポリジメチルシロキサンとして求める。

2. 試験法（原子吸光法）

（1）検体の採取と試料の調製

一般試料採取法を準用する。

（2）試料液の調製

① 脂肪を含まない食品²⁾

試料約5gを精密に量り、ホモジナイザー用カップに入れ³⁾、飽和塩化ナトリウム溶液10ml⁴⁾及びジエチルエーテル70mlを加え、外槽を氷冷しながら約5分間ホモジナイズする。次にジエチルエーテルを傾斜法で分取し⁵⁾、水層にジエチルエーテル50mlずつを加え、同様の操作を2回繰り返す。全ジエチルエーテル層を分液漏斗に合わせ、飽和塩化ナトリウム溶液20mlを加え、軽く振り混ぜた後、水層を捨てる。

ジエチルエーテル層⁶⁾に無水硫酸ナトリウム約10gを加え、約30分間室温に放置し、濃縮器中にろ過する。少量のジエチルエーテルで残留物を洗い、洗液をろ液に合わせ、液量が約10mlになるまで約40℃の水浴上で減圧濃縮する⁷⁾。

この液をあらかじめ活性炭10gを充てんしたカラム⁸⁾に流し、続いてジエチルエーテル100mlを3ml/分の流速で流す。全溶出液を合わせ、40℃の水浴上で減圧乾固⁷⁾する。残留物にメチルイソブチルケトン⁹⁾を加えて溶かし、正確に25mlとし、試料液とする。

② 脂肪を含む食品¹⁰⁾

試料約5gを精密に量り、200mlのビーカーに入れ、*n*-ヘキサン40ml及びDEAEセルロース25gを加え、よく混和したものを、あらかじめDEAEセルロース5gを充てんしたカラムに流し込む¹¹⁾。

カラムを図 68-1 に示したように、ドライアイス・アセトンの寒剤中に $-70^{\circ}\text{C}^{12)}$ で約 30 分間放置した後、あらかじめ -70°C に冷却した *n*-ヘキサン 400ml をカラムに流し、溶出液は吸引しながら捕集する。

溶出液は 40°C の水浴上で減圧乾固⁷⁾し、残留物をジエチルエーテル 10ml に溶かす。

この液をあらかじめ活性炭 10g を充てんしたカラム^{8),13)}に流し、続いてジエチルエーテル 100ml を 3ml/分の流速で流す。全溶出液を合わせ、 40°C の水浴上で減圧乾固⁷⁾する。残留物にメチルイソブチルケトン⁹⁾を加えて溶かし、正確に 25ml とし、試料液とする。

(3) 検量線用標準液の調製

ポリジメチルシロキサン 0.200g を正確に量り、メチルイソブチルケトンを加えて溶かし、正確に 100ml とする。その 1ml を正確に量り、メチルイソブチルケトンを加えて正確に 100ml とし、標準液とする（この液 1ml は、ポリジメチルシロキサン $20\mu\text{g}$ を含む）。標準液 0, 1, 2, 5, 10, 15ml 及び 20ml をそれぞれ正確に量り、メチルイソブチルケトンを加えてそれぞれ正確に 20ml とし、検量線用標準液とする（これらの液 1ml は、それぞれポリジメチルシロキサン 0, 1, 2, 5, 10, 15 μg 及び $20\mu\text{g}$ を含む）。

(4) 測定法¹⁴⁾

① 測定条件

原子吸光光度計を用い、次の条件によって測定する。

光源：ケイ素中空陰極ランプ

高温バーナー：亜酸化窒素バーナー

燃料ガス：亜酸化窒素-アセチレン¹⁵⁾

測定波長：251.6nm

② 検量線

検量線用標準液それぞれについて 251.6nm における原子吸光度を測定し、波高から検量線を作成する。

③ 定量¹⁶⁾

試料液につき原子吸光度を測定する。得られた波高と検量線から試料液中のポリジメチルシロキサン濃度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$) を求め、次式によって検体中のポリジメチルシロキサン含量 (g/kg) を計算する。

$$\text{ポリジメチルシロキサン含量 (g/kg)} = \frac{C}{40 \times W}$$

C：試料液中のポリジメチルシロキサン濃度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)

W：試料の採取量 (g)

試薬・試液

1. ポリジメチルシロキサン：市販品を用いる（オイル型，食品工業用）。
2. 活性炭：粒状のものをジエチルエーテルでよく洗浄して用いる。
3. カラム管：ガラス製（15mm，長さ 300mm）
4. 低温カラムクロマトグラフィー用装置：図 68-1 のような装置を用いる。
5. DEAE セルロース：ジエチルエーテルでよく洗浄したもの。
6. 無水硫酸ナトリウム：硫酸ナトリウム（無水）〔特級〕
7. メチルイソブチルケトン：〔特級〕

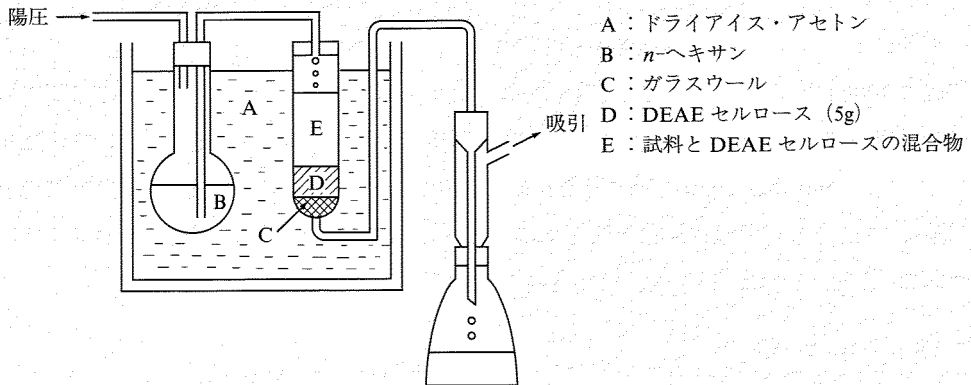


図 68-1 低温カラムクロマトグラフィー用装置

〔注〕

- 1) 食品添加物として使用を認められているシリコーン樹脂は，ポリジメチルシロキサンを主成分とし，二酸化ケイ素を 0~15% 含むものである。
- 2) しょう油，ソース，ビール，脱脂乳，乳酸菌飲料，ケチャップ，ジャム，砂糖などにこの方法を用いる。
- 3) ビールなどの水性食品はホモジナイズせず，直接分液漏斗を用いて抽出してもよい。
- 4) 含水量の多い試料は，飽和塩化ナトリウム溶液量を適当に減らすことにより，ホモジナイズ後の乳化現象を防止することができる。
- 5) ほとんどすべての食品で乳化現象は起こさず，簡単に傾斜法でジエチルエーテル層を取ることができる。分離が悪い場合は，飽和塩化ナトリウム溶液量が多いためであり，そのときには飽和塩化ナトリウム溶液量を減らし，もう一度ははじめからやりなおした方がよい。
- 6) シリコーン樹脂中の二酸化ケイ素や各種食品が含有する無機のケイ素類は，ジエチルエーテル層に抽出されないで水層に残る。
- 7) Kuderna-Danish 濃縮器，ロータリーエバポレーター，その他減圧吸引による濃縮器のいずれを用いてもよい。
- 8) 天然色素などが混入していると，原子吸光度計による測定妨害となるので，活性炭カラムにより天然色素などを吸着させ，ジエチルエーテルで目的物を溶出させる操作である。
- 9) たとえ，残留物に無機ケイ素が混入していても，それらはメチルイソブチルケトンに溶けないので，原子吸光度計での定量の際，影響しない。

- 10) 動物性の各種の食用油やケーキミックスなどにこの方法を用いる。
- 11) 無機ケイ素化合物が試料中に混在していても、カラムに吸着されてしまい、*n*-ヘキサンでは溶出しない。
- 12) ポリジメチルシロキサンと食用油の凝固点の差を利用して両者を分離する方法である。-70℃では食用油は凝固して、固体としてDEAEセルロースカラム内にとどまるのに対して、ポリジメチルシロキサンは液状で、*n*-ヘキサンによりカラムから溶出される。
- 13) 食用油のDEAEセルロースの低温カラムクロマトグラフィーによる溶出液中には、原子吸光度計によるポリジメチルシロキサン定量の際に、0~20%程度の増感現象を生じる物質が含まれている。そこで活性炭カラムにより、それらの物質を除去する。
- 14) ICP（誘導結合プラズマ）発光分光分析法を用いて測定することもできる。試料液の調製操作で得られた残留物をメチルイソブチルケトンに代えてケロシンに溶かし、試料液とする。ポリジメチルシロキサンにケロシンを加えて溶かし、検量線用標準液とし、試料液と共にICP発光分光分析装置により、測定波長251.611nmで測定する。
- 15) 測定条件の一例を示すと次のとおりである。
ランプ電流 40mA, N₂O 13.0L/分, アセチレン 8.5L/分
- 16) 本法による定量限界は、ポリジメチルシロキサンとして0.005g/kgである。